1. Über die Eigenschaften des Imido- und Nitriloacetonitrils.

2. Über die Einwirkung von Methylencyanhydrin auf aromatische Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Albert Gehricke
aus Hannover.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

08.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Privatdozent Dr. W. Eschweiler

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0190

1. Über die Eigenschaften des Imido- und Nitriloacetonitrils.

Einleitung.

Auf der Naturforscher-Versammlung zu Halle im Jahre 1891 wurde ein von Eschweiler ausgearbeiteter Vortrag über einige Acetonitrile und über das Methylencyanhydrin gehalten. Über letztere Verbindung und besonders über ihre Umwandlung in Glycolsäure hatte uns bereits Henry in seiner Arbeit „Sur le nitrile glycolique et la synthèse directe de l'acide glycolique" Mitteilung gemacht.[1]) Eschweiler hat sich nun eingehender mit dem Studium des Methylencyanhydrin beschäftigt und jene Verbindung, die er als höchst reaktionsfähige erkannte, benutzt, um durch ihre Einwirkung auf andere Körper neue Verbindungen darzustellen. Er ließ das Methylencyanhydrin auf Ammoniak einwirken und fand so, daß die H-Atome des Ammoniaks sich unter Austritt von Wasser durch die Gruppe $CH^2 . CN$ ersetzen ließen. Indem er eine stark prozentige wässrige Lösung von Ammoniak in großem Überschuß mit einer wässrigen Lösung von Methylen-

[1]) Compt. rend. 110, S. 759.

cyanhydrin, wie man sie durch Mischen von Formaldehyd mit der berechneten Menge Blausäure erhält, zusammenbrachte, konnte er ein H-Atom des Ammoniaks durch die Gruppe $CH^2.CN$ ersetzen und gelangte so zu dem Amidoacetonitril. Wenn er dieses nun auch durch Ausschütteln mit Äther der Lösung entziehen konnte, so wollte ihm doch eine Reinigung des nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden, schwach gelb gefärbten Öles bis zu einem analysierbaren Zustande wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht gelingen. Die Verseifung des Gemisches aber, die fast die theoretische Menge Glycocoll lieferte, bewies, daß die Reaktion glatt verlaufen sein mußte. Auch die anderen H-Atome des Ammoniaks ließen sich ersetzen, wenn er zwei oder drei Moleküle Methylencyanhydrin anwandte, wodurch das Imido- bezw. Nitriloacetonitril gebildet wurde. Eschweiler ging jedoch von dieser Darstellungsweise ab und kehrte die Anordnung des Versuches um. Anstatt Ammoniak und Methylencyanhydrin, welches letztere sehr leicht zersetzbar ist und stets braune Nebenprodukte lieferte, auf einander einwirken zu lassen, wandte er Hexamethylenamin und Blausäure an, da ersteres einmal in fester Form vorlag, vor allem aber sehr beständig war. Er mischte nun eine Molekül Hexamethylenamin ($= 6\,CH^2O$) mit der sechsfachen molekularen Menge Blausäure und schüttelte nach 24stündigem Stehen aus diesem Gemische das gebildete Imidoacetonitril mit Äther aus. Setzte er aber dem Gemische einen bestimmten Prozentgehalt an HCl zu, der übrigens in der weiteren Abhandlung noch genauer angegeben werden soll, so bildete sich das Nitriloacetonitril, das sich nach längerem Stehen in kleinen Krystallen aus der Lösung ausschied.

Die Darstellung dieser beiden Körper war von Interesse, einmal weil sie die Anfangsglieder einer Reihe von Verbindungen bildeten, von denen höhere Homologe bereits bekannt und näher untersucht waren, dann aber auch, weil man von ihnen ausgehend teils schon bekannte

Verbindungen leicht darstellen, teils bis jetzt noch unbekannte Verbindungen erhalten konnte. Von den bekannten seien die durch die Verseifung der Nitrile entstehenden Di- und Triglycolamidsäure erwähnt. So schien es mir denn von Interesse, die Eigenschaften dieser beiden Körper näher zu untersuchen und einige neue Verbindungen von ihnen abzuleiten. Dieses soll im ersten Teile meiner Arbeit abgehandelt werden.

Verbesserte Darstellungsmethode des Imidoacetonitrils.

Wie schon in der Einleitung kurz angedeutet war, stellte Eschweiler das Imidoacetonitril durch Mischen einer wässrigen Lösung von Hexamethylenamin mit der sechsfachen molekularen Menge Blausäure dar. Nachdem er dieses Gemisch etwa 24 Stunden hatte stehen lassen, konnte er das Nitril mit Äther ausschütteln. Da nun aber die Ansätze sich stets bräunten unter Auftreten alkalischer Reaktion, setzte er dem Gemische ein Prozent HCl hinzu; jedoch auch hierbei hatte sich die Lösung noch stark gebräunt. So weit waren Eschweilers Versuche gediehen.

An der Methode, wie sie hiermit vorlag, war einmal das lästige Ausschütteln mit Äther, dann aber auch die im Verhältnis zur theoretischen Menge geringe Ausbeute zu tadeln. Daher waren es hauptsächlich folgende beiden Gesichtspunkte, die mich bewogen, mich mit der Darstellungsweise des Imidoacetonitrils näher zu beschäftigen: erstens mußte das Ausschütteln mit Äther, das ziemlich langwierig war, wenn man sämtlich gebildetes Nitril erhalten wollte, da dasselbe in kaltem Äther gerade nicht leicht löslich ist, umgangen werden können, dadurch daß man dem Gemische von vornherein eine solche Concentration gab, daß dem Nitril nach seiner Löslichkeit in Wasser die Möglichkeit gegeben wurde, aus der Lösung auskryställisieren zu können. Erwähnt

muß nämlich an dieser Stelle noch werden, daß ein Einengen des Gemisches nicht möglich war, da dasselbe unter immer stärker auftretender Bräunung schmierige Produkte lieferte. Der zweite Teil meiner Versuche ging darauf hinaus, die Ausbeute an Nitril zu erhöhen. Die Untersuchungen, die ich nach dieser Richtung hin anstellte, hatten den Zweck, die Bildung der braunen Nebenprodukte, die wohl lediglich durch das Auftreten der alkalischen Reaktion hervorgerufen wurden, eine Weiterbildung des Nitrils aber in Frage stellten, zu verhindern. Glatt scheint die Reaktion überhaupt nicht zu verlaufen, da stets freie Blausäure in dem Gemische bleibt, zudem läßt sich auch noch anzweifeln, ob die Konstitution des Hexamethylenamins eine derartige ist, daß der zu seiner Bildung verbrauchte Formaldehyd vollständig an der Reaktion teilnehmen kann.

Eschweiler hatte stets in zu verdünnten Lösungen gearbeitet und somit dem Nitril die Möglichkeit abgeschnitten, aus dem Gemische auskryställisieren zu können; dann aber auch mochten wohl die Nebenprodukte, die bei seinen Versuchen auftraten, ein Auskryställisieren des Nitrils verhindern. Zu den von mir angestellten Versuchen wurde eine Blausäure von 38 % angewandt. Ich ging stufenweise mit dem Wassergehalt herunter und löste zunächst 10 g Hexamethylenamin in 75 ccm Wasser. Aus dieser Lösung kryställisierte allerdings ein Teil des Nitrils aus, jedoch noch zu gering im Verhältnis zur gebildeten Menge. Durch Abkühlen des Gemisches konnte dann noch ein Teil zum Auskryställisieren gebracht werden, zur vollständigen Gewinnung jedoch hätte man die Lösung erst einengen müssen, und somit war kein großer Vorteil erzielt; denn war die Lösung neutral, so trat alsbald beim Einengen die alkalische Reaktion auf, und das Gemisch, das sich vorher ziemlich farblos gehalten hatte, lieferte ein braunes, schmieriges Produkt. Da bei meinen Versuchen, wie weiter unten abgehandelt wird, das Gemisch stets sauer gehalten wurde, so war beim Einengen eine Verseifung zu befürchten.

Infolgedessen mußte die Concentration des Gemisches noch erhöht werden. Die nächsten Versuche mit 60 und 50 ccm Wasser auf 10 g Hexamethylenamin brachten auch noch nicht den gewünschten Erfolg, bis ich schließlich auf 40 ccm herabging. Weiter konnte man den Wassergehalt nicht herabsetzen, wenn man das Hexamethylenamin in Lösung behalten wollte. Aus dieser Lösung nun krystallisierte auf einmal eine Menge Nitril aus, die gleich der angewandten Menge Hexamethylenamin war, außerdem konnte durch Abkühlung noch ein beträchtlicher Teil gewonnen werden. In der Mutterlauge fand sich nur noch wenig Nitril vor, so daß also fast die ganze gebildete Menge zur Ausscheidung gebracht war.

Hand in Hand mit diesen Untersuchungen gingen die Versuche, die eine höhere Ausbeute an Nitril bezweckten. Wie schon erwähnt, hatte Eschweiler dem Gemische 1% HCl zugesetzt, um das Auftreten der alkalischen Reaktion zu verhindern, jedoch hatte sich an der Bräunung der Lösung gezeigt, daß dieser Prozentgehalt noch nicht genüge, um ein Alkalischwerden zu verhüten. Ich blieb zunächst bei der HCl und wandte 2% an; dieser Ansatz bräunte sich nur schwach. Es würde sich nun darum gehandelt haben, zu untersuchen, wie weit man mit dem Zusatze der Salzsäure gehen durfte, um einerseits ein Alkalischwerden, anderseits aber die Bildung des Nitriloacetonitrils, das sich, wie wir auch noch weiter unten sehen werden, bei einem höheren Prozentgehalt an HCl bildet, zu verhindern. Da nun das salzsaure Imidoacetonitril, wie ich später noch erwähnen werde, nicht ganz unbeständig ist und sich somit infolge seiner Leichtlöslichkeit in Wasser in der Mutterlauge vorfinden kann, und da ferner die Salzsäure eine Mitbildung des Nitriloacetonitrils, dessen Trennung dann von dem Imidoacetonitril nicht ganz leicht sein würde, veranlassen könnte, ging ich ganz von der Salzsäure ab und wandte Essigsäure an. Hierbei zeigte sich, daß man dieselbe auch in höherem Prozentgehalt zusetzen konnte, ohne Gefahr zu

laufen, zugleich eine Bildung des Nitriloacetonitrils dadurch hervorzurufen. Um festzustellen, welcher Prozentgehalt an Essigsäure die beste Ausbeute liefert, wurden gleiche Proben mit verschiedenem Gehalte dieser Säure angesetzt. Es ergaben 1,5 g Hexamethylenamin mit der berechneten Menge Blausäure folgende Rohausbeute an Nitril:

Gehalt an Essigsäure:	Ausbeute an Nitril:
1 %	1 g,
2 %	1,2 g,
3 %	1,3 g,
5 %	1,9 g,
10 %	1,7 g,
20 %	1,5 g,
50 %	1,4 g.

Bei dem Ansatze mit 50 % Essigsäure war bereits, wie ich aus dem Schmelzpunkte, der bei 90° gefunden wurde, entnehmen mußte, Nitriloacetonitril mitgebildet. Während die Ansätze von 1 — 3 % sich mehr oder weniger gebräunt hatten, waren die übrigen völlig farblos geblieben. Aus den obigen Zahlen geht hervor, daß ein Gemisch mit 5 % Essigsäure die beste Ausbeute liefert; zugleich war auch das aus ihm erhaltene Produkt, wie der Schmelzpunkt erwies (73°, während das Nitril bei 75° schmilzt), ziemlich rein. Ein Versuch, der mit 80 g Hexamethylenamin unter diesen Bedingungen angestellt wurde, ließ schon nach 3stündigem Stehen des Gemisches 80 g Nitril auskryſtallisieren, fernerhin konnten durch Abkühlung noch weitere 35 g erhalten werden. Somit ergiebt sich also für das Imidoacetonitril folgende Darstellungsweise: Man löst Hexamethylenamin in der vierfachen Menge Wasser, setzt die sechsfache molekulare Menge Blausäure von 38 % und dann 5 % Essigsäure hinzu. Aus diesem Gemische wird in einigen Stunden das Imidoacetonitril fast rein auskryſtallisieren und kann dann durch zweimaliges Umkryſtallisieren aus Wasser oder Alkohol vollständig rein und frei von Essigsäure erhalten werden.

Darstellungsmethode des Nitriloacetonitrils.

An der Darstellungsweise dieses Körpers wurde nichts geändert; sie sei hier nur kurz erwähnt, wie sie von Eschweiler ausgearbeitet und auf der Naturforscherversammlung zu Halle vorgetragen ist. 100 g Hexamethylenamin werden in 500 ccm Wasser gelöst, 120 g Blausäure in 30—40 %iger Lösung und dann 450 g rauchende Salzsäure hinzugesetzt. Dieses Gemisch bleibt vollständig klar und scheidet schon nach kurzer Zeit das Nitriloacetonitril in kleinen Kryställen aus, die dann aus Wasser oder Alkohol bis zum richtigen Schmelzpunkte von 126° C. umkrystallisiert werden können.

Löslichkeitsbestimmung der beiden Nitrile in Wasser.

Sowohl für die Darstellungsweise der Nitrile, wie wir soeben beim Imidoacetonitril gesehen haben, als auch für ihre eventuelle Trennung von einander, falls sie beide zusammen in dem Gemische auftreten, ist es von Wichtigkeit, ihre Löslichkeit in Wasser näher kennen zu lernen. Es wurde daher gepulvertes Imidoacetonitril in einem Kölbchen mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser übergossen, und dieses Kölbchen in einem Raume, der nur geringe Temperaturschwankungen zeigte, unter Wasser gestellt. Am 3. und 7. Tage wurden Proben genommen und zwar bei einer gleichen Temperatur von 20° C.

Die erste Probe wurde mit der Pipette abgemessen, die zweite jedoch abgewogen; beide wurden über Schwefelsäure verdunstet, bis Gewichtskonstanz eintrat.

1) 2 ccm hinterließen 0,1005 g Nitril.
2) 4,3134 g „ 0,2084 g „

Die Lösung zeigte ein spezifisches Gewicht von 1,0075, daher berechnet sich jene abgewogene Probe zu 4,2892 ccm,

also 4,2892 ccm hinterließen 0,2084 g Nitril
oder 2 ccm „ 0,0978 g „

Die beiden Proben enthielten daher im Mittel in 2 ccm Lösung 0,0991 g Nitril, d. h. in 100 ccm sind bei einer Temperatur von 20° C. 4,96 g Imidoacetonitril enthalten.

Die Löslichkeitsbestimmung des Nitriloacetonitrils wurde unter gleichen Bedingungen und zu gleicher Zeit angestellt.

1) 5 ccm hinterließen 0,0134 g Nitril.
2) 3,2271 g „ 0,0086 g „

Da das spezifische Gewicht der Lösung nicht merklich von 1 abwich, so ergiebt sich:

3,2271 ccm = 0,0086 g Nitril,
also 5 „ = 0,0133 „ „

d. h. 100 ccm der Lösung enthalten bei 20° C. 0,25 g Nitriloacetonitril.

Molekulargewichtsbestimmung der beiden Nitrile.

Einige Eigenschaften der Nitrile ließen es zweifelhaft erscheinen, ob ihre Molekulargrößen der einfachen Formel $NH(CH^2.CN)^2$ und $N(CH^2.CN)^3$ entsprächen, oder ob dieselben zu verdoppeln bzw. zu vervielfältigen wären. Vor allem aber wurde ich durch die Arbeit von Erlenmeyer[1]), der neben dem nächst höheren Homologen des Nitriloacetonitrils, dem Hydrocyanaldin, noch ein polymeres, das Parahydrocyanaldin, fand, bewogen, ihre Molekulargrößen zu ermitteln.

Die Molekulargewichte der Nitrile wurden nach Raoult aus der Erniedrigung der Gefrierpunkte ihrer Lösungen abgeleitet. Zu dem Zwecke wurden 3,7715 g Imidoacetonitril in 246,81 g Wasser gelöst, d. h. 1,5281 g in 100 g

[1]) Annal. der Chem. 200, 135.

Wasser. Diese Lösung zeigte folgende Gefrierpunktserniedrigungen:

0,29°; 0,30°; 0,31°; 0,32°; 0,31°; 0,32° C.

Das Mittel aus diesen Versuchen ergiebt eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,31° C.

Aus der Formel von Raoult ergiebt sich die Gleichung:

$$M = 19 . \frac{1,5281}{0,31}.$$

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 93,6, d. h. das Molekulargewicht des Imidoacetonitrils entspricht der einfachen Formel, da die aus der Formel berechnete Zahl 95 beträgt.

Da das Nitriloacetonitril zu schwer in Wasser löslich ist, und somit seine Lösung nur eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,03 bis 0,04° C. zeigte, die zu keinem genauen Resultate führen konnte, wurde Eisessig als Lösungsmittel angewandt. Es wurden 2,8286 g Nitril in 230 g Eisessig gelöst, d. h. 1,2295 g Nitril in 100 g. Diese Lösung zeigte folgende Gefrierpunktserniedrigungen:

0,40°; 0,43°; 0,41°; 0,42° C.

Das Mittel aus diesen Versuchen ergiebt eine Erniedrigung von 0,415° C.; das Molekulargewicht berechnet sich daher aus der Gleichung:

$$M = 39 \frac{1,2295}{0,415}$$

zu 115,5. Man muß aus diesem gefundenen Werte annehmen, daß auch das Molekulargewicht des Nitriloacetonitrils nur der einfachen Formel entspricht, da die aus der Formel berechnete Zahl 134 beträgt.

Einwirkung von Silberlösung auf die beiden Nitrile.

Urech[1]) giebt in seiner Arbeit über das nächst höhere Homologe des Imidoacetonitrils, das Imidopropionitril an,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1113.

daß sich die Cyangruppen dieser Verbindung durch Silberlösung ausfällen lassen. Er begründet seine Ansicht damit, daß er im Mittel von vier Bestimmungen 200% der ursprünglichen Substanz als AgCy oder 38,8% Cy fand, während sich die theoretische Menge zu 217,8% AgCy oder 42,2% Cy berechnet. Aus dem hohen Prozentgehalt an Cyansilber, den Urech fand, nahm er an, daß die Fällung der Cyangruppen eine vollständige sei. Hieraus nun schloß er auf die Konstitution seiner Verbindung, daß dieselbe nämlich kein eigentliches Nitril sei, da aus diesem durch Silberlösung die Cyangruppen nicht ausgefällt werden könnten, und daß sich somit nicht alle beiden Cyangruppen an den Aldehydrest gelagert hätten. Insofern schien es mir von Interesse zu sein, das Verhalten des Imido- und Nitriloacetonitrils dieser Reaktion gegenüber näher zu untersuchen.

Es wurde zu dem Zwecke eine wässrige Lösung des Imidoacetonitrils mit Silbernitrat versetzt. In der Kälte konnte im Gegensatz zu Urechs Körper kein AgCy ausgefällt werden, wohl aber wenn man die Lösung einige Zeit kochte. Jedoch war diese Fällung, wie nachfolgende Versuche beweisen werden, keine vollständige. Man kochte 0,1306 g Nitril in wässriger Lösung eine Stunde mit Silberlösung und fand an ausgeschiedenem AgCy 0,1043 g = 0,0202 g Cy = 15,4% Cy. Erhitzte man nun das Filtrat, das inzwischen durch Auswaschen des Niederschlages verdünnt war, längere Zeit, so trat abermals eine Fällung von 0,0968 g AgCy = 0,0187 g Cy = 14,3% Cy ein, während das Filtrat hiervon 0,0435 g AgCy = 0,0084 g Cy = 6,46% Cy ergab. Die übrigen Filtrate nahmen immer mehr an Menge ausgefällten Cyansilbers ab, bis schließlich eine Reduktion der Silberlösung eintrat. Es wurden so bis 40% Cy gefunden, während die theoretische Menge 54,7% beträgt. Der Umstand nun, daß die verdünnten Filtrate stets neue Mengen Cyansilber ausschieden, veranlaßte mich, die Fällung von vornherein in

ſtarker Verdünnung vorzunehmen. Es wurden deshalb 0,1362 g Nitril in einem Liter Waſſer gelöſt und nun 2 Stunden mit Silberlöſung gekocht. Die Beſtimmung ergab 0,3126 g AgCy = 0,0606 g Cy = 44,5 % Cy. Im Filtrate ſchied ſich bei weiterem Kochen kein AgCy mehr aus, vielmehr trat auch hier Reduktion ein. Bei einem anderen Verſuche wurde die Verdünnung noch erhöht, und nur 0,0598 g Nitril in einem Liter Waſſer gelöſt; hierbei wurden jedoch nur 0,1319 g AgCy = 0,0256 g Cy = 42,7 % Cy gefällt. So war es mir nicht möglich, eine vollſtändige Ausfällung der beiden Cyan-Gruppen zu erreichen.

Gleichzeitig mit der Abſcheidung des AgCy trat auch hier ebenſo wie bei Urechs Verſuchen deutlich der Geruch des Aldehyds auf, deſſen Vorhandenſein auch noch näher durch den Silberſpiegel nachgewieſen wurde. Zugleich reagierte die Löſung ſchwach ſauer, ſo daß ſich der Verlauf der Reaktion in folgende Gleichungen faſſen läßt:

$$1)\ NH\begin{matrix}\diagup CH^2 . CN \\ \diagdown CH^2 . CN\end{matrix} + \begin{matrix}AgNO^3 \\ AgNO^3\end{matrix} + \begin{matrix}H . OH \\ H . OH\end{matrix} =$$

$$NH\begin{matrix}\diagup CH^2 . OH \\ \diagdown CH^2 . OH\end{matrix} + \begin{matrix}AgCN \\ AgCN\end{matrix} + \begin{matrix}HNO^3 \\ HNO^3.\end{matrix}$$

$$2)\ NH\begin{matrix}\diagup CH^2 . OH \\ \diagdown CH^2 . OH\end{matrix} + \begin{matrix}H . OH \\ H . OH\end{matrix} = 2\ CH^2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + NH^3.$$

$$3)\ NH^3 + HNO^3 = NH^4 . NO^3.$$

Ganz anders verhält ſich das Nitriloacetonitril dieſer Reaktion gegenüber. Während das höhere Homologe, das Hydrocyanaldin, wie Strecker[1]) angiebt, beim Kochen mit Silberlöſung AgCy ausſcheidet, war mit dieſem Nitril keine Fällung zu erreichen. Kochte man ſeine wäſſrige Löſung mit Silbernitrat, ſo trat nach einiger Zeit Reduktion ein, ohne daß eine Fällung von AgCy entſtanden wäre.

[1]) Annal. der Chem. 91, 350.

Einwirkung von Salzsäuregas auf die ätherischen Lösungen der Nitrile.

Es wurde bei dieser Reaktion ganz nach den Angaben von Erlenmeyer[1]), der das salzsaure Salz des Imidopropionitrils dargestellt hat, verfahren. Das Nitril wurde in absolutem Äther gelöst, und dann ein Strom trocknen Salzsäuregases in die ätherische Lösung geleitet. Es entstand sofort ein weißer, dem äußeren Ansehen nach voluminöser, unter dem Mikroskope jedoch aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, der durch Absaugen mit der Luftpumpe von der Mutterlauge befreit wurde und zwar so, daß die mit dem Niederschlage in Berührung kommende Luft vorher durch Schwefelsäure geleitet wurde. Der Niederschlag wurde dann so lange mit absolutem Äther ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte. Der getrocknete Niederschlag ergab folgenden Cl-Gehalt:

0,0981 g Substanz gaben 0,1078 g AgCl = 0,0266 g Cl
= 27,13 % Cl.

Es hatte sich demnach das salzsaure Salz des Imidoacetonitrils, dessen Cl-Gehalt sich zu 26,99 % berechnet, gebildet. Hinterher zeigte sich, daß man die angewandten Vorsichtsmaßregeln gar nicht nötig gehabt hätte, da eine schnelle Zersetzung an der Luft nicht stattfindet. Man kann sogar das Salz aus Wasser umkrystallisieren, ohne eine merkliche Zersetzung hervorzurufen, denn der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisierten Salzes stimmte noch vollkommen mit dem bei der Darstellung gewonnenen überein; er lag bei 153° C. Um die Zersetzbarkeit dieser Verbindung näher zu prüfen, löste ich etwa 2 g von ihr, die schon längere Zeit gestanden hatten, in Wasser auf und schüttelte nun die Lösung mit Äther aus. Ich konnte hierbei nur ganz geringe Spuren von Imidoacetonitril der Lösung mit Äther entziehen. Merkwürdig jedoch bleibt, daß ich kein Platindoppelsalz erhalten konnte. In der alkoholischen Lösung des Salzes, die mit einer

[1]) Annal. der Chem. 200, 120.

alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzt war, schied sich nach längerem Stehen ein Niederschlag aus, der jedoch stets einen viel zu hohen Platingehalt hatte.

Das Nitriloacetonitril bildet kein salzsaures Salz. Es wurde Salzsäure in die ätherische, alkoholische und benzolische Lösung desselben geleitet; es schieden sich aus diesen Lösungen nach längerem Stehen Krystalle aus, die sich jedoch als unverändertes Nitriloacetonitril erwiesen.

Darstellung des Nitrosoimidoacetonitrils.

Das Imidoacetonitril ist ein sekundäres Amin; es muß sich daher nach der allgemeinen Reaktion dieser Verbindungen auch aus ihm die Nitrosoverbindung ableiten lassen. In der That zeigte sich, daß sich mit Leichtigkeit das H-Atom der Imid-Gruppe durch NO ersetzen ließ.

Um die Nitrosoverbindung darzustellen, wurde das Nitril in wenig Wasser gelöst, die Lösung essigsauer gemacht und nun allmählich salpetrigsaures Natron eingetragen. Es schied sich der gesuchte Körper, da sich die Flüssigkeit infolge der Reaktion erwärmt hatte, zunächst als Ölschicht ab, beim Abkühlen jedoch in kompakten Krystallen; auch die Ölschicht erstarrte alsbald. Das so erhaltene Produkt wurde aus Äther wiederholt umkrystallisiert, bis es einen konstanten Schmelzpunkt von 35° C. zeigte. Aus der ätherischen Lösung schied es sich in schönen säulenförmigen Krystallen ab.

Die Analyse ergab:

0,2085 g Substanz gaben 0,2982 g CO^2 = 0,0813 g C
und 0,0611 g H^2O = 0,0068 g H.

Die N-Bestimmung wurde nach Dumas ausgeführt: 0,1268 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 26° C. und einem Barometerstand von 774,4 mm 50,5 ccm N = 0,0571 g N.

Berechnet für $C^4H^4N^4O$:	Gefunden:
C = 38,70 %,	38,99 %,
H = 3,22 %,	3,26 %,
N = 45,16 %.	45,03 %.

2. Über die Einwirkung von Methylencyanhydrin auf aromatische Basen.

Einleitung.

Nachdem Eschweiler gefunden hatte, daß die H-Atome des Ammoniaks sich einzeln durch die Gruppe $CH^2.CN$ ersetzen ließen, wodurch das Amido-, Imido- und Nitriloacetonitril gebildet wurde, wandte er substituierte Ammoniake an. Hierbei zeigte sich, daß die Reaktion ganz in derselben Weise verlief. So konnte er in Verbindungen, die noch zwei disponible H-Atome hatten, eines oder auch beide durch die Gruppe $CH^2.CN$ vertauschen, je nachdem er einen Überschuß der Base oder des Methylencyanhydrin anwandte. Ließ er nämlich gleiche Moleküle beider Verbindungen auf einander einwirken, so erhielt er ein Gemenge beider Nitrile, eines, bei dem nur ein H-Atom und ein anderes, bei dem beide H-Atome ersetzt waren.

Eschweiler beschränkte sich jedoch nur auf einige Basen der Fettreihe, die dem Ammoniak sehr nahe stehen. So erhielt er durch einen Überschuß von Methylamin das Nitril des Sarkosins und durch einen Überschuß von Methylencyanhydrin das Nitril der Methyldiglycolamidsäure. Er hat dann das Methylencyanhydrin noch auf andere Amine wie z. B. das Äthylamin und Dimethylamin einwirken lassen, doch nur Basen der Fettreihe gewählt. Somit hielt

ich es für interessant, nachzuweisen, ob die Verwendbarkeit des Methylencyanhydrin in obigem Sinne eine allgemeine sei und besonders, ob dasselbe in gleicher Weise wie auf Basen der Fettreihe auch auf die der aromatischen Reihe einwirke. Aus der großen Klasse der aromatischen Basen wählte ich zwei Repräsentanten aus, die ihrer Natur nach von einander verschieden waren, einmal das Piperidin, das den N im Kern, sodann das Paraphenylendiamin, das den N außerhalb des Kerns hat.

Einwirkung von Methylencyanhydrin auf Piperidin.

Würde das Methylencyanhydrin in der angegebenen Weise auf Piperidin einwirken, so würde man das Nitril des Essigpiperidiniumhydrats und daraus durch Verseifen die freie Säure, die bereits von Kraut[1]) dargestellt worden ist, erhalten. Wir werden im folgenden sehen, daß beide Körper sich leicht zu jener Verbindung vereinigten.

Da das Piperidin nur ein ersetzbares H-Atom hat, so konnte sich auch nur ein Nitril bilden, und war somit ein Überschuß eines Körpers nicht nötig. Ich ließ daher gleiche Moleküle auf einander einwirken, und zwar trug ich das Methylencyanhydrin in das Piperidin ein. Setzte ich auch nur wenig davon zu, so erwärmte sich die Lösung doch sehr stark, sie kam sogar ins Sieden, wenn ich größere Portionen eintrug. Gleichzeitig schied sich am Boden des Kölbchens ein schwach gelb gefärbtes Öl ab. Dieses wurde mit der Pipette abgehoben und wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen, bis es völlig neutral reagierte. Darauf löste man es in Weingeist-freiem Äther und trocknete es wiederholt mit Glaubersalz. Dieses hinterher noch über H^2SO^4 gestellte Öl wurde der Destillation unterworfen, nachdem zuvor der größte Teil des Äthers abdestilliert war. Von 40° C., bei welcher Temperatur die letzten Spuren des Äthers übergegangen waren, stieg das Thermometer schnell

[1]) Annal. der Chemie 157, 66.

auf 180° C. Es begann jetzt die Destillation des Nitrils. Bei 208° C. war sämtliches Öl überdestilliert, und nur ein ganz geringer Rückstand, der sich auch bald dunkel färbte, in dem Kölbchen geblieben. Die Destillate von 180° — 190°, 190° — 200° und 200° — 208° C. wurden getrennt aufgefangen, sie erstarrten sämtlich beim Abkühlen zu säulenförmigen Krystallen, die das ganze Kölbchen durchzogen. Während des Destillierens trat der Geruch des Piperidins auf. Es scheint somit wieder eine Spaltung wahrscheinlich infolge geringen Gehaltes an Wasser, wenn auch nur in kleinem Maße, vor sich gegangen zu sein, und daher wird es wohl auch kommen, daß der Siedepunkt nicht konstant war. Die gewonnenen Krystalle ließen sich zum Zweck der Reinigung aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren, da nach Verdunsten desselben sich zuerst das Öl ausschied, das dann nach längerem Stehen erstarrte. Bei einer zweiten Darstellung trocknete ich das Öl direkt mit $CaCl^2$. Hierbei schied sich der Körper nach mehreren Tagen in großen kompakten Krystallen aus. Diese wurden zerrieben und über Schwefelsäure getrocknet, dann in ein Fraktionskölbchen gefüllt, wobei sie jedoch zerflossen, so daß abermals ein Trocknen nötig war. Erst jetzt wurden sie geschmolzen und der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg schnell auf 204° C., hier blieb es stehen, bis alles abdestilliert war. Das erstarrte Destillat wurde zerrieben und nun analysiert. Zu dem Zwecke wurde eine kleine Menge in ein Glasröhrchen eingefüllt, das vorher tariert war, und nun bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

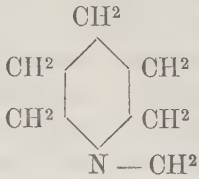
Die Analyse ergab:

0,0984 g Substanz gaben 0,2433 g CO^2 = 0,0664 g C
und 0,0874 g H^2O = 0,0097 g H.

0,1447 g Nitril gaben 0,0326 g N.

Berechnet für $C^7H^{12}N^2$:	Gefunden:
C = 67,75 %,	67,5 %,
H = 9,67 %,	9,86 %,
N = 22,58 %,	22,53 %,
100,00 %.	99,89 %.

Es war somit das eine disponible H-Atom durch die Gruppe $CH^2.CN$ ausgetauscht und folgende Verbindung entstanden:



Dieses Nitril schmilzt bei 27° C. und siedet bei 204° C.; es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Aus allen diesen Lösungsmitteln kann es jedoch nicht kristallinisch erhalten werden, wie oben schon erwähnt ist, nur für den Fall, daß man die alkoholische Lösung sehr lange trocknete, schied sich ein kleiner Teil in Kristallen aus. Es ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft sofort. Leitet man in die ätherische Lösung des Nitrils Salzsäuregas, so scheidet sich das salzsaure Salz als ein weißer voluminöser Körper aus. Ich wandte dieselben Vorsichtsmaßregeln wie bei dem salzsauren Imidoacetonitril an. Nachdem ich den Niederschlag mit Äther ausgewaschen und über Kalk getrocknet hatte, wurde er analysiert:

0,1204 g Substanz gaben 0,1093 g AgCl = 0,0270 g Cl = 22,42 % Cl, während sich die theoretische Menge zu 22,1 % Cl berechnet.

In Alkohol löst sich dieses Salz leicht auf und kristallisiert aus demselben in schönen säulenförmigen Kristallen, die bei 173° C. schmelzen. Um das Platindoppelsalz zu erhalten, löste man das Salz in Alkohol und setzte eine alkoholische Lösung von Platinchlorid hinzu. Es fiel dann die Platinverbindung in glänzenden Nadeln aus, die aus Wasser umkristallisiert wurden.

0,1076 g Substanz gaben 0,0319 g Pt = 29,64 % bei 29,56 % Pt berechneter Menge.

Verseift man das Nitril, so gelangt man zu dem Essigpiperidiniumhydrat, das bereits von Kraut dargestellt worden ist. Zu dem Zwecke wurde die wässrige Lösung

des Nitrils mit Barythydrat gekocht, bis keine Ammoniak-Entwicklung mehr bemerkt werden konnte, dann CO^2 in die Lösung geleitet, um den überschüssigen Baryt auszufällen. Hierbei zeigte sich, daß auch das Barytsalz des Essigpiperidiniumhydrats durch die CO^2 zerlegt wurde, so daß sich aus der Flüssigkeit beim Einengen die freie Säure gewinnen ließ. Allerdings war noch eine kleine Menge Baryt in Auflösung geblieben, diese war an Glycolsäure gebunden, die sich durch Spaltung des Nitrils beim Verseifen gebildet hatte. Man konnte diese Menge leicht durch einige Tropfen Schwefelsäure ausfällen. Die aus der eingeengten Lösung sich ausscheidenden Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigten dieselbe Krystallform und auch dieselben Eigenschaften wie das von Kraut gewonnene Essigpiperidiniumhydrat.

Analyse:

0,1589 g gaben 0,3033 g CO^2 = 0,0827 g C und 0,1374 g H^2O = 0,0153 g H.

0,1125 g gaben 0,0094 g N.

Berechnet für $C^7H^{15}NO^3$:	Gefunden:
C = 52,17 %,	52,04 %,
H = 9,31 %,	9,62 %,
N = 8,69 %.	8,62 %.

Auch das Kupfersalz, welches durch Kochen der Säure mit Kupferoxyd erhalten wurde, stimmte ganz mit den Angaben von Kraut[1]) überein. Es waren jene charakteristischen blauen Blättchen, die durch Wasserverlust beim Trocknen in Rot übergingen.

Einwirkung von Methylencyanhydrin auf Paraphenylendiamin.

Auch auf diesen Körper wirkte das Methylencyanhydrin ein, jedoch nicht in der Weise, wie man nach den

[1]) Annal. der Chemie 157, 66.

Untersuchungen von Eschweiler erwarten sollte. Bekanntlich hat das Paraphenylendiamin noch vier disponible H-Atome, und nach den gemachten Beobachtungen hätten sich diese alle einzeln durch die Gruppe $CH^2 . CN$ ersetzen lassen müssen. Bei meinen Versuchen bildete sich stets nur ein Nitril und zwar das, bei dem zwei H-Atome ausgetauscht waren. Ich arbeitete zunächst mit einem Überschuß der Base und zwar trug ich in eine wässrige Lösung derselben nach und nach kleine Mengen Methylencyanhydrin ein. Es trat dabei keine merkliche Reaktion auf. Nachdem sämtliches Methylencyanhydrin eingetragen war, erwärmte ich das Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade; es schied sich dann in der Wärme, noch mehr aber beim Abkühlen ein Körper in glänzenden Schuppen aus, die unter dem Mikroskope rhombische Form hatten. Diese wurden bis zum konstanten Schmelzpunkte aus Wasser umkrystallisiert und analysiert:

0,1844 g Substanz gaben 0,4347 g CO^2 = 0,1186 g C und 0,0909 g H^2O = 0,0101 g H.

0,1482 g gaben 0,0444 g N.

Aus diesen Zahlen erwies sich, daß zwei H-Atome der Ammoniakreste durch die Gruppe $CH^2 . CN$ ersetzt waren.

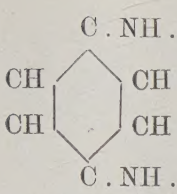
Berechnet für $C^{10}H^{10}N^4$:	Gefunden:
C = 64,5 %,	64,3 %,
H = 5,38 %,	5,53 %,
N = 30,10 %.	29,96 %.

Das Nitril schmilzt bei 167° C.; es ist schwer in Wasser löslich, noch schwerer in Alkohol, Äther und Benzol; aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisiert es in jenen schönen Blättchen. Leitet man in die alkoholisch-ätherische Lösung Salzsäuregas, so tritt eine Spaltung ein, und es scheidet sich Salmiak aus.

Nachdem ich nun gesehen hatte, daß die Ersetzung eines H-Atoms nicht erfolgte, sondern gleich zwei H-Atome in Reaktion gezogen wurden, ließ ich auf überschüssiges

Methylencyanhydrin Paraphenylendiamin einwirken, um alle disponiblen H-Atome durch die Gruppe $CH^2 . CN$ zu ersetzen. Ich trug deshalb die letztere Verbindung langsam in das Methylencyanhydrin ein. Auch hierbei trat keine merkliche Reaktionswärme auf; es schied sich aber bald ein schmutziger Niederschlag aus, der dem äußeren Ansehen nach voluminös war. Diesen Körper kryſtallisierte ich aus Wasser bis zum konstanten Schmelzpunkte um. Es zeigte sich eine auffallende Ähnlichkeit sowohl in der Kryſtallform wie auch im Schmelzpunkte mit dem zuerst gewonnenen Nitril, so daß es außer Zweifel war, daß auch bei dieser Reaktion nur zwei H-Atome ersetzt waren. So ließen sich also, einerlei, ob ich einen Überschuß der Base oder des Methylencyanhydrin anwandte, immer nur zwei H-Atome gegen zwei $CH^2 . CN$-Gruppen ersetzen. Es handelte sich jetzt noch darum, nachzuweisen, wie sich diese beiden Gruppen gelagert haben, ob sie nämlich beide an den einen Ammoniakrest oder je eine an einen Ammoniakrest gegangen sind. Um dieses festzustellen, löste ich das Nitril in Salzsäure und trug langsam salpetrigsaures Natron ein. Wenn nämlich je ein H-Atom der beiden Ammoniakreste ersetzt war, so mußte sich das andere H-Atom nach der Reaktion der sekundären Amine durch NO vertreten lassen und so eine Nitrosoverbindung entstehen. Es schied sich auch bei meinem Versuche sofort ein gelber kryſtallinischer Körper, der aus Alkohol umkryſtallisiert wurde und einen Schmelzpunkt von 153° C. zeigte, aus. Bei der N-Bestimmung nach Dumas gaben 0,1432 g Substanz bei einer Temperatur von 16° C. und einem Barometerstande von 765 mm 39,9 ccm N = 0,0468 g N = 32,70 % N.

Es war somit nur ein H-Atom der beiden NH-Gruppen in Reaktion getreten, da sich der theoretische Gehalt dieser Verbindung an N zu 32,58 % berechnet. Nichtsdestoweniger bewies uns aber die Bildung der Nitrosoverbindung, daß dem Nitril folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben ist:



Fassen wir nun noch einmal kurz die gefundenen Resultate zusammen, so müssen wir sagen, daß das Methylencyanhydrin in derselben Weise wie auf Basen der Fettreihe, so auch auf die der aromatischen Reihe einwirkt, gleichviel ob der Stickstoff im Kern oder in der Seitenkette sitzt. Allerdings gelang es mir nicht, wie wir eben gesehen haben, die disponiblen H-Atome des Paraphenylendiamin einzeln zu ersetzen, wie es Eschweiler z. B. bei dem Methylamin konnte, jedoch bleibt noch dahingestellt, ob sich nicht beim längeren Beschäftigen mit dieser Reaktion und bei Abänderung der Versuchsbedingungen auch die anderen Nitrile darstellen lassen.

Die vorliegende Arbeit habe ich im chemischen Laboratorium der Königlichen technischen Hochschule zu Hannover auf Veranlassung des Herrn Privatdozent Dr. W. Eschweiler ausgeführt.

An dieser Stelle benutze ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer den herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung, welche derselbe mir jederzeit bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu teil werden lassen, auszusprechen.

Erlangen, Dezember 1893.